Japanese Patent Laid-open Publication No. HEI 04-338217

Publication date: November 25, 1992

Applicant: Kyushu Electric Power Co., Inc.

Title: METHOD FOR MANAGING CATALYST IN FLUE-GAS DENITRATION EQUIPMENT OF

THERMAL POWER STATION

(54) [Title of the Invention] Method for managing catalyst in flue-gas denitration equipment of thermal power station

[Scope of Claim for Patent]

[Claim 1] A method for managing a catalyst in flue-gas denitration equipment of a thermal power station in which the flue-gas denitration equipment adds ammonia to upstream flue gas of a plurality of catalyst layers, wherein a plurality of flue gas measuring holes are provided between the catalyst layers at intervals from one another in a direction of flow of the flue gas, measuring devices are inserted from the measuring holes to periodically measure a concentration of NOx and a concentration of unreacted NH3, and a denitration rate and a load rate of each catalyst layer are calculated from the NOx concentration, thereby

- (1) monitoring a deterioration state of the catalyst performance, and
- (2) specifying a catalyst having the deteriorated performance.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] The present invention relates to a method for managing catalysts in flue-gas denitration equipment for dissolving NOx from flue gas of a large boiler used in a thermal power station by means of dry ammonia contact selection reduction method (catalyst function).

[0002]

[Conventional art] In denitration equipment in Minato Electric Generating Station of Kyushu Electric Power Co., Inc., first to third catalyst layers were provided on April, 1983 when a burning system was changed to a coal-burning system. Thereafter, a catalyst was added as an A layer (a former dummy layer) and a fourth layer for an air preheater closing countermeasure (unreacted NH3 reduction countermeasure) on July, 1985, and the first

layer catalyst was replaced by a new one on December, 1986, and there is no further change to date (see Figs. 1).

[0003] At first, the catalyst performance was managed by measuring gas (a concentration of NOx and a concentration of unreacted NH3) only at an outlet and an inlet (two locations) of the denitration equipment, but it was not possible to grasp the deterioration of the catalyst performance of each catalyst layer, and there is a problem that it is difficult to appropriately correct remedy or improve the catalyst.

[0004]

[Problem to be Solved by the Invention]

Main factors which deteriorate the denitration rate are (1) adherence of coal ashes to a catalyst surface, (2) fracture or loss of catalyst, (3) deterioration with time of the catalyst (poisoning of the catalyst caused by Na, K or the like). In view of this fact, it is an object of the present invention to measure a concentration of NOx and a concentration of unreacted NH3 with respect to each of the plurality of the catalyst layers, to calculate the denitration rate of each catalyst layer from the NOx concentration, thereby strengthening the management of the catalyst performance, reproducing the catalyst performance and elongating the durability lifetime.

[0005]

[Means for Solving the Problem]

To achieve the above object, the present invention provides a method for managing a catalyst in flue-gas denitration equipment of a thermal power station in which the flue-gas denitration equipment adds ammonia to upstream flue gas of a plurality of catalyst layers, wherein a plurality of flue gas measuring holes are provided between the catalyst layers at intervals from one another in a direction of flow of the flue gas, measuring devices are inserted from the measuring holes to periodically measure a concentration of NOx and a concentration of unreacted NH3, and a denitration rate and a load rate with respect to each catalyst layer are calculated from the concentration of NOx, thereby

- (1) monitoring deterioration state of the catalyst performance, and
- (2) specifying a catalyst having the deteriorated performance.

[0006]

[Operation] If ammonia is added to boiler flue gas to pass through the plurality of the catalyst layers as shown in Figs. 1, the following reaction occurs to decompose NOx in the flue gas into nitrogen and water.

[0007]

4NO+4NH3+O2→4N2+6H2O

2NO2+4NH3+O2-3N2+6H2O

In this case, coal ashes (fine powder) are included in the boiler flue gas, the fine powder is deposited on the surfaces of the respective catalyst layers A, 1, 2, 3 and 4, and the catalyst abilities of the respective catalyst layers A, 1, 2, 3 and 4 are deteriorated due to fracture or loss of the catalyst or deterioration with time as described above. Thus, the concentration of NOx and the concentration of the unreacted NH3 are periodically measured in the intervals t between the catalyst layers, a denitration rate (%) and a load rate (%) of the respective catalyst layers A, 1, 2, 3 and 4 are calculated from the NOx concentration. As a result, it is possible to monitor the deterioration state of the catalyst performance and to specify a catalyst layer having the deteriorated performance.

[8000]

As shown in Fig. 4, a flue gas duct 6 connected to a combustion furnace [Embodiments] 7 of a boiler is connected to a chimney 8 so as to interpose a denitration catalyst layer accommodating chamber 9 connecting to the duct 6. An ammonia supply tube 10 is opened in the duct 6 upstream of the accommodating chamber 9 so that ammonia is added. As shown in Figs. 1, in the accommodating chamber 9, a plurality of catalyst layers A, 1, 2, 3 and 4 and a plurality of (five) gas measuring holes 12 are provided in a multi-stacked manner at intervals to form a plurality of catalyst layers. A concentration of NOx and a concentration of reacted NH3 are periodically measured using gas measuring devices inserted from the gas measuring holes 12. A denitration rate (%) and a load rate (%) of the respective catalyst layers A, 1, 2, 3 and 4 are periodically calculated from the NOx concentration. As a result, it is possible to monitor the deterioration state of the catalyst performance and to specify a catalyst layer having the deteriorated performance. Concerning the catalyst layer having the deteriorated performance by adherence of coal ashes (fine powder) thereto, the coal ashes are removed from the catalyst accommodating chamber 9 by blowing air or the like. As a result, improvement in the denitration rate and the unreacted NH3 can be achieved.

[0009] (Result of measurement) To verify the monitor of deteriorated state of the performance and specification of catalyst having the deteriorated performance using an actual machine, the concentration of NOx and the concentration of the unreacted NH3 were measured in the flue gas measuring holes of the denitration equipment (catalyst) that was

previously cleaned, and the denitration rate and the load rate of each catalyst layer were calculated from the concentration of NOx.

[0010] (1) The denitration rate of each catalyst layer immediately after the cleaning of the denitration equipment is higher as closer to the upstream of the gas flow, and the denitration reaction proceeds as closer to the upstream of the gas flow as shown in Fig. 2. [0011] (2) Concerning the load rate and the denitration rate of each catalyst layer immediately after the cleaning of the denitration equipment, the denitration load rate of each layer when the total denitration rate is defined as 100% is shown in Fig. 2. The catalyst layer A bears 50%, the catalyst layer 1 bears 30%, and both the two catalyst layers A and 1 upstream of the gas flow bear about 80% of the total denitration effect.

[0012] (3) The NH3 (unreacted NH3) at outlets of the unreacted NH3 catalyst layers 2, 3 and 4 immediately after the cleaning of the denitration equipment are sequentially reduced and are 4.4 ppm, 1,8 ppm and 0.6 ppm, respectively. The unreacted NH3 of the final catalyst layer 4 clears the limit value (3 ppm) for preventing the air preheater disposed behind the denitration equipment from being closed.

[0013] (4) Denitration rate of each catalyst layer after one month from the cleaning of the denitration equipment

a. If the denitration rates of the catalyst layers A and 1 are compared to those immediately after the cleaning, the respective denitration rates of the catalyst layers A and 1 are reduced (22% to 14%, 18% to 10%) as shown in Fig. 3. This allows to monitor the deterioration of the catalyst performance and specify a catalyst having the deteriorated performance.

# b. Denitration rate of the catalyst layer 2

Since the denitration rates of the catalyst layers A and 1 is deteriorated, NOx flows into the catalyst layer 2 in a high concentration. As a result, the denitration rate of the catalyst layer 2 is increased.

c. The denitration rates of the catalyst layers 3 and 4 are not especially varied.

[0014] (5) Load rate of each catalyst layer after one month from the cleaning of the denitration equipment

Fig. 3 depicts a load rate of each catalyst layer after one month from the cleaning of the denitration equipment. As seen in Fig. 3, since the denitration rates of the catalyst layers A and 1 are deteriorated, NOx flows into the catalyst layer 2 in a high concentration, the denitration reaction of the catalyst layer 2 is increased, the load rate of the catalyst layer 2 was largely increased from 11% to 44% as compared with the value immediately after the

cleaning.

[0015] (6) Unreacted NH3 after one month from the cleaning of the denitration equipment

The unreacted NH3 at outlets of the catalyst layers 2, 3 and 4 after one month from the cleaning of the denitration equipment are sequentially deteriorated and are 5.4 ppm, 2.9 ppm and 1.3 ppm, respectively as shown in Fig. 3. The unreacted NH3 of the final catalyst layer 4 clears the limit value (3 ppm) for preventing the air preheater from being closed, but is slightly increased as compared with a value immediately after the cleaning of the denitration equipment. This is because that the performances of the catalyst layers 1 and 2 are deteriorated.

[0016] Among catalyst layers having deteriorated performance, for one caused by adherence of coal ashes, air blowing can be considered as a countermeasure, for one caused by fracture or loss, replacement of catalyst in a periodic repair can be considered as a countermeasure, and for one caused by deterioration with time of catalyst itself (poisoning of catalyst by Na, K or the like), establishment of removing technique of poisoning material (reproduction of catalyst) can be considered as a countermeasure. In Fig. 1, reference numeral 11 represents coal ash collecting hopper, and reference numeral 12 represents the gas measuring hole.

[0017]

[Effect of the Invention]

According to the present invention, it is possible to:

- (1) monitor the deteriorated state of the catalyst performance; and
- (2) specify a catalyst having the deteriorated performance. Thus, it is possible to reproduce the catalyst performance and to elongate the durability lifetime by processing such as air blowing against the catalyst layer.

## [Brief Description of Drawings]

[Fig. 1] Fig. 1(a) is a side view of a disposition state of a plurality of catalyst layers of the present invention, Fig. 1(b) depicts a flue gas measuring hole of the invention in Fig. 1(a), and Fig. 1(c) depicts a conventional flue gas measuring hole in Fig. 1(a).

[Fig. 2] A graph showing a denitration rate, a load rate, and a concentration of unreacted NH3 of each catalyst layer immediately after cleaning operation.

[Fig. 3] A graph showing a denitration rate, a load rate, and a concentration of unreacted NH3 of each catalyst layer immediately after one month from the cleaning operation.

[Fig. 4] A perspective view for explaining flue-gas denitration equipment.

# [Explanation of Reference numerals]

- 6 Flue gas duct
- 7 Combustion furnace of boiler
- 8 Chimney
- 9 Denitration catalyst layer accommodating chamber
- 10 Ammonia supply tube

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

04-338217

(43)Date of publication of application: 25.11.1992

(51)Int.CI.

B01D 53/36 B01D 53/30 B01D 53/34

(21)Application number: 03-109136

(71)Applicant: KYUSHU ELECTRIC POWER CO INC

(22)Date of filing:

14.05.1991

(72)Inventor: OGAWA KEIZO

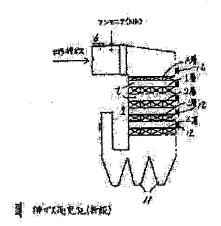
KAMAKURA HIROKI NAKAJIMA EISAKU SOEJIMA YUKIHIRO KOGA TAKENOBU FUJIWARA HIROKI

(54) METHOD FOR CONTROLLING CATALYST FOR DENITRATOR OF FLUE GAS IN THERMAL POWER PLANT

(57)Abstract:

PURPOSE: To recognize the declining state in the performance of plural catalystic layers in reference to a denitration equipment which decomposes NOx in the flue gas of a boiler at a thermal power plant.

CONSTITUTION: The boiler flue gas is passed through the plural catalystic layers arranged in plural steps, and by periodically measuring the denitration ratio (%) of each catalystic layer A, 1, 2, 3, 4, a burden ratio (%) and the concentration of a leakage NH3, the declining state in the performance of each catalystic layer is monitored and specified.



] 排作证例文化(是似)

# **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

### (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

FΙ

## (11)特許出顧公開番号

# 特開平4-338217

(43)公開日 平成4年(1992)11月25日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> B 0 1 D 53/36 識別記号 庁内整理番号

101 Z 9042-4D

53/30

8014-4D

53/34

129 B 6953-4D

技術表示箇所

# 審査請求 有 請求項の数1(全 4 頁)

(21) 出願番号

特膜平3-109136

(22)出願日

平成3年(1991)5月14日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成2年11月20日~ 11月21日 九州電力株式会社開催の「平成2年度全社技 術研究発表会」において文書をもつて発表 (71) 出願人 000164438

九州電力株式会社

福岡県福岡市中央区渡辺通2丁目1番82号

(72) 発明者 小川 蚕三

福岡市南区中尾1丁目44番6号

(72)発明者 鎌倉 宏樹

福岡市早良区室見5丁目11番27号

(72)発明者 中島 英作

福岡県粕屋都篠栗町大字尾仲1167-3

(72)発明者 副島 幸弘

福岡県大牟田市小浜町79番地の1

(74)代理人 弁理士 藤井 信行

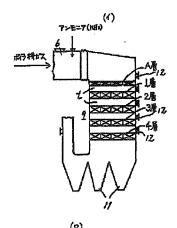
最終質に続く

# (54) [発明の名称] 火力発電所排煙脱硝装置の触媒管理法

### (57) 【要約】

【目的】 火力発電所のポイラの排ガスからNO<sub>1</sub> を分解する脱硝装置において、複数触媒層の性能の低下状態を把握する。

【構成】 ボイラ排ガスを複数段に設けた複数触媒層を 通過させ、各触媒層A、1、2、3、4層の脱硝率 (%)、負担率(%)及びリークNH、濃度を定期的に 測定することにより各触媒層の性能の低下状況を監視及 び特定するものである。



引 排かな測定孔(新設)

(小) 排作2種皮孔(單擬)

1

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数触媒層の上流倒排ガスにアンモニア を添加する排煙脱硝装置において、複数の排ガス測定孔 を同排ガスの流れの方向に間隔を介して複数触媒層間に 配設し、同複数触媒層の各層について上記測定孔から挿 入した測定器によってNO。 濃度及び未反応NH。 濃度 を定期的に測定する。NO. 濃度からは各触媒層の脱硝 率及び負担率を算出することにより、

- (1) 触媒の性能低下状況の監視
- (2) 性能の低下した触媒の特定

を行なうことを特徴とする火力発電所排煙脱硝装置の触 媒管理法。

#### 【発明の詳細な説明】

[0 0 0 1]

【産業上の利用分野】本発明は火力発電に用いられる大 形ポイラの排ガスからNO、を乾式アンモニア接触選択 還元法(触媒作用)によって分解処理する排煙脱硝装置 の触媒管理法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】九州電力株式会社港発電所の脱硝装置 20 び負担率を算出することにより、 は、石炭専焼化に伴い昭和58年4月に第1~第3層の 触媒層が設置されたもので、その後空気予熱器閉塞対策 (未反応NH: 低減対策) として昭和60年7月にA層 (元ダミー層) 及び第4層として触媒を追設し、昭和6 1年12月に第1層触媒を取替えて現在に至っている (図1参照)。

[0003] 当初触媒の性能管理としては、脱硝装置の 出入口 (2箇所) のみのガス測定 (NO. 濃度及び未反 ボNH。濃度)によって管理していたが、それだけでは 各触媒層の触媒性能の低下を把握することが出来ず触媒\*30

\*の適時、的確な補修又は改良が困難である等の問題があ った。

2

[0004]

【発明が解決しようとする課題】本発明は配硝率を低下 させる主要因が①触媒表面への石炭灰の附着②触媒の破 損、欠落③触媒そのものの経年劣化(Na、K等による 触媒の被毒等)によるものであることに鑑み、複数触媒 層の各層についてNO、濃度及び未反応NH、濃度を測 定して、NO。濃度からは触媒各層毎の脱硝率を算出す 10 ることにより触媒性能の管理を強化し、触媒性能の再生 及び耐用命数の延伸を計ることを目的とする。

[0005]

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するた め本発明は複数触媒層の上流側排ガスにアンモニアを添 加する排煙脱硝装置において、複数の排ガス測定孔を同 排ガスの流れの方向に間隔を介して複数触媒層間に配設 し、同複数触媒層の各層について上記測定孔から挿入し た測定器によってNO、濃度及び未反応NH、濃度を定 期的に測定する。NO、濃度からは各触媒層の脱硝率及

- (1) 触媒の性能低下状況の監視
- (2) 性能の低下した触媒の特定

を行なうことを特徴とする火力発電所排煙脱硝装置の触 媒管理法によって構成される。

[0006]

【作用】図1に示すようにポイラ排ガスにアンモニアを 添加し複数の触媒層を通過させると次の反応が行われて 排ガス中のNO、は窒素と水に分解される。

[0007]

4NO+4NH2 +O2 →4N2 +6H2 O  $2NO_2 + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 3N_2 + 6H_2 O$ 

この場合、ボイラ排ガスには石炭灰(微細粉体)が含ま れており、同微細粉体が各触媒層A、1、2、3、4の 表面に堆積したり、又前述のように触媒の破損欠落及び 経年劣化等によって各触媒層A、1、2、3、4の触媒 性能が低下する。そのため各触媒層間の間隔tにおいて NO. 濃度及び未反応NH。濃度を定期的に測定しNO . 濃度からは各層A、1、2、3、4の脱硝率(%)及 監視し、又性能の低下した触媒層を特定することができ ۵.

[8000]

【実施例】図4に示すようにボイラの燃焼炉7に接続し た排ガスダクト6は煙突8に接続し、同ダクト6に脱硝 触媒層収容室9を介設する。そして同収容室9の上流側 にアンモニア供給管10をダクト6内に開口し、アンモ ニアを添加するものである。上記収容室9には図1に示 すように複数の触媒屬A、1、2、3、4及び複数(5 個)のガス測定孔12を間隔 f t を介して複数段に配設し f 50 なっており、ガス上流側ほど脱硝反応が進むことを示し

て複数触媒層が形成される。上記ガス測定孔12から挿 入したガス測定器によってNO. 濃度及び未反応NHs 濃度を定期的に測定する。NO. 濃度からは各触媒層 A、1、2、3、4の脱硝率(%)及び負担率(%)を 定期的に算出することにより性能の低下状況を監視し性 能の低下した触媒を特定できる。前述の石炭灰(微細粉 体) の附着により性能の低下している触媒層について び負担率 (%) を算出することにより性能の低下状況を 40 は、それらをエヤー吹かし等の処理により触媒収容室 9 外に除去することによって脱硝率及び未反応NH。を改 **巻することが出来る。** 

【0009】(測定結果)性能の低下状況の監視及び性 能の低下した触媒の特定を実機で検証するため、あらか じめ清掃を行った脱硝装置(触媒)の各排ガス測定孔に おいてNO、濃度及び未反応NH、濃度を測定し、NO 、濃度からは各触媒層の脱硝率及び負担率を算出した。

【0010】(1) 脱硝装置清掃直後の各触媒層脱硝率各 触媒層の脱硝率は、図2に示す様にガス上流側ほど高く ている。

【0011】(2) 脱硝装置清掃直後の各触媒屬負担率各 層の脱硝率について、総合脱硝率を100%とした場合 の各層脱硝負担率を図2に示す。これから触媒層Aで5 0%、触媒層1で30%負担しており、ガス上流側の2 つの触媒層A、1で約80%の脱硝効果を示している。

【0012】(3) 脱硝装置清掃直後の未反応NH。触媒 層2、3及び4の出口のNH。(未反応NH。)は図2 に示すようにそれぞれ4. 4 ppm、1. 8 ppm、 応NH1 は、脱硝装置の後に設置されている空気予熱器 の閉塞を防止するための制限値(3 p p m)をクリヤレ ている。

【0013】(4) 脱硝装置清掃後1箇月後の各触媒屬脱 硝率 a、触媒層 A 及び触媒層 1 の脱硝率清掃直後と比較 すると触媒層A及び触媒層1の脱硝率は図3に示すよう にそれぞれ (22%→14%、18%→10%) 低下し ている。これにより、触媒の性能の低下を監視でき、貝 つ性能の低下した触媒を特定することが出来る。

b. 触媒層2の脱硝率触媒層A及び触媒層1の脱硝率が 20 低下したため、触媒層2に濃度の高いNO: が流入し て、触媒層2の脱硝率が高くなっている。

c. 触媒層 3 及び触媒層 4 の脱硝率特に変化はない。

【0014】(5) 脱硝装置清掃後1箇月の各触媒屬負担 率各触媒屬負担率を図3に示す。これから触媒屬A及び 触媒層1の脱硝率が低下したため、濃度の高いNO. が 触媒屬2に流入し触媒屬2の脱硝反応が増加し触媒屬2 の負担率は、滑掃直後と比較すると11%から44%と 大幅に増加している。

【0015】(6) 脱硝基置清掃後1箇月後の未反応NH 30 a触媒層2、3、及び4の出口の未反応NH。は、図3 に示すようにそれぞれ5、4ppm、2、9ppm、 1. 3 p p m と順次低下している。最終触媒層 4 の未反

応NH: は、空気予熱器の閉塞を防止するための制限値 (3 ppm)をクリヤしているものの脱硝装置清掃直後 に比べてやや増加している。これは触媒層1、2の性能 が低下したことに起因するものである。

【0016】性能の低下が特定された触媒層の内、石炭 灰附着によるものについては、エヤー吹かし、触媒の破 損欠落によるものについては定期修理での触媒取替え、 及び触媒そのものの経年劣化(Na、K等による触媒の 被毒等)については被毒物質の除去技術の確立(触媒の 0. 6 p p m と順次低下している。最終触媒層 4 の未反 10 再生) 等の対策が考えられる。尚図1の11は石炭灰捕 集ホッパ、12はガス測定孔である。

[0017]

【発明の効果】本発明により

- (1) 触媒の性能低下状況の監視
- (2) 性能の低下した触媒の特定

が出来ることから、当該触媒層のエヤー吹かし等の処理 により触媒性能の再生及び耐用命数の延伸が可能となっ た。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】(イ) 図は本発明の複数触媒層の配置状態の側面 図、(ロ) 図は(イ) 図中の本発明の排ガス測定孔、(ハ) 図 は(イ) 図中の従来の排ガス測定孔である。

【図2】清掃直後の各触媒層の脱硝率、負担率及び未反 応NHs 濃度図である。

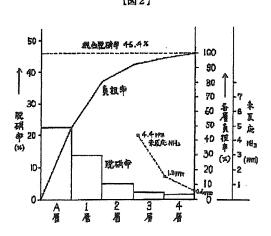
【図3】清掃後1箇月後の各触媒屬の脱硝率、負担率及 び未反応NH。濃度図である。

【図4】排煙脱硝装置の説明斜視図である。

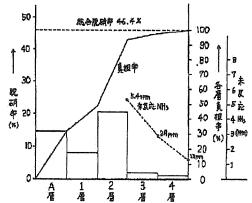
【符号の説明】

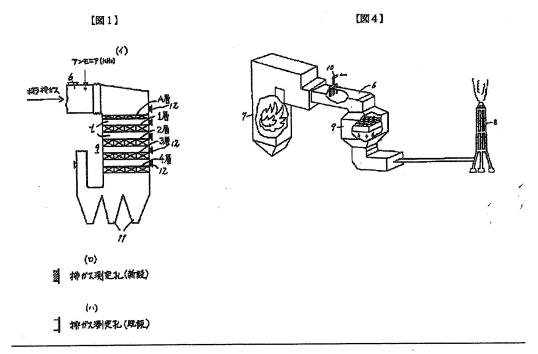
- 6 排ガスダクト
- 7 ポイラ燃焼炉
- 8 煙突
- 脱硝触媒層収容室
- 10 アンモニア供給管

[図2]



[図3]





フロントページの続き

(72)発明者 古賀 武信 福岡県大牟田市小浜町79番地の1 (72)発明者 藤原 洋記 福岡市南区平和 4 丁目 1 - 20-216